

## Radioaktív izotópokkal jelzett műtrágyák előállítása

### II. Összetett műtrágyák

VARGA GYULA

*MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest*

A nyersfoszfátok salétromsavas feldolgozásának gondolata — a költséges salétromsav termelési módszerek miatt — évtizedekkel megelőzte a technológia ipari elterjedését. Az ammóniaszintézis ipari megvalósítása és elterjedése után azonban a nyersfoszfátok feldolgozásának ez a technológiája egyre nagyobb jelentőségűvé vált. Különösen nagy fejlődés volt tapasztalható e téren a háború utáni években, amikor már a vonatkozó gazdaságossági számítások kétséget kizáróan igazolták a technológia gazdaságos voltát.

A salétromsav alapú foszfátfeldolgozási eljárások nagy számára való tekintettel — felsorolásuk helyett — VOL'FKOVICS és LOGINOVA ez irányú összefoglaló munkájára utalunk [6].

Hazánkban az ilyen irányú kutatást a Nehézvegyipari Kutató Intézet [NEVIKI] kezdte el 1952-ben. A NEVIKI-által kidolgozott eljárással [3] olyan kettős hatóanyag tartalmú [N, P] összetett műtrágyát [NIFOSZ] lehet előállítani, amelyben a  $N/P_2O_5$  tápelemarány 1 : 1 és mennyiségük 19,5—20,5% között változik, a termék ammónicitrátoldhatósága pedig 85—97%. Ezekkel a műtrágyákkal DEBRECZENI [1, 2, 4] és mások folytattak tenyészedeny és szabadföldi kísérleteket. Az adatok szerint ezeknek a műtrágyáknak a hatása eléri, sőt egyes esetekben túlszárnyalja az ugyanolyan NP hatóanyagtartalmú egyszerű műtrágyák hatását. A kísérletek célkitűzései között olyanok is szerepeltek, melyekre feleletet csak a jelzett atomok módszerének alkalmazásától várhattunk. Egvebek mellett ez is hozzájárult ahhoz, hogy a MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézetének Izotóp Laboratóriuma napirendre tűzte ezeknek a műtrágyáknak jelzett formában történő előállítását.

#### Kísérleti rész

A jelzett műtrágya előállítására a NEVIKI-által kidolgozott technológia [3] laboratóriumi változata alkalmas, melynek menetét az alábbiakban ismertetjük:

100 g kóla-apatitflotátumhoz 131 g 50%-os salétromsavat adunk. A feltárás 60 °C-on 40 perc alatt végbemegy, s a mintegy 2%-nyi feltáratlan maradékot az oldatból centrifugálással távolítjuk el. Az oldat lehülése után a fluortartalom eltávolítása céljából 38 g nátriumnitrátot adagolunk oldatlitenként. Kétórás keverés után a kivált nátriumszilikohexafluoridot kiszűrjük

az oldatból. A fluortalanított oldatot  $+9$ , ill.  $+3$  °C-ra lehűtve a kalciumnitrát egy részét kikristályosítjuk és a kivált kristályokat kiszűrjük. Így olyan oldatokat nyerünk, melyekben az  $\text{Me/P}_2\text{O}_5$  [ $\text{Me} = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Al} + \text{Fe} + \text{Ce}$ ] molarány  $\sim 1,9$ , ill.  $\sim 1,1$ . Az így nyert oldatot azután  $\text{Me}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  és  $\text{N}$ -re elemezzük és számítás szerint úgy egészítjük ki salétromsavval, hogy a végtermék tápeleamaránya  $1 : 1$  legyen. A számításhoz az alábbi képletet használhatjuk:

$$X = 1,117 S + 0,293 M - 1,093 \quad \text{ahol}$$

$X$  = a termelt összetett műtrágya hatóanyag-aránya  $\text{kg N/kg P}_2\text{O}_5$   
 $S$  = a feltárasra használt salétromsav mennyisége  $\text{kg HNO}_3/\text{kg kólafoszfát}$   
 $M$  = a semlegesítésre kerülő oldat  $\text{Me/P}_2\text{O}_5$  molaránya.

Az így elkészített oldatba a szükséges  $\text{P-32}$  izotópmennyiség hozzáadása, illetve  $60$  °C-ra történő előmelegítése után,  $\text{pH} = 3$  eléréseig  $\text{NH}_3$ -gázt vezetünk be. A közömbösítés alatt az oldat hőmérséklete  $110$  °C-ra emelkedik. A szükséges ammóniamennyiség [ $6-9$  g  $\text{NH}_3$  gáz/ $100$  g oldat]  $50-70\%$ -ának bevezetése után a flotátum alumínium tartalma miatt gél képződik, amely további ammónia bevezetés hatására  $2-3$  perc alatt megszűnik. A közömbösítés befejezése után a zagyot a teljes víztelenítés céljából  $160$  °C eléréseig bepároljuk. Ha a bepárlás előtt megfelelő mennyiségű káliumkomponenst [pl. káliumszulfát] keverünk a közömbösített zagyhoz, úgy három tápanyagot tartalmazó [NPK] összetett műtrágyát [NITROFOSZKA] nyerünk. A bepárolt ömledéket hideg lapra öntve  $2-3$  mm-es rétegben kész műtrágyává dermedtjük, törjük és rostáljuk.

Az ismertetett módszerrel olyan termékek nyerhetők, amelyekben a nitrógen-foszforpentoxid tápeleamarány  $1 : 1$  és víz-, ill. ammónitrátoldható foszforpentoxid tartalmuk az összes foszforpentoxid tartalomnak  $10-20$ ,  $40-50$ , illetve legalább  $85\%$ -a.

Kísérleteinkhez a NEVIKI bocsatott rendelkezésre közömbösítésre kész alapadatokat ( $M=1,9$ ,  $M=1,1$ ), melyért ezúton is hálás köszönetünket fejezzük ki. A közömbösítésre szolgáló berendezést egy vinidurból és plexiből készült, elszívás alatt álló fülkében helyeztük el. A közömbösítés elvégzésére egy saválló keverővel, hőmérővel, az edény aljáig benyúló gázbevezető csővel, valamint gázelvezető csönkkal ellátott zárt, egy liter űrtartalmú, saválló edényt alkalmaztunk. Célszerű olyan megoldást választani, amely lehetővé teszi, hogy az edény tetejének egyidejű leemeléseivel egyszerre legyenek kiemelhetők a keverő, hőmérő, gázbevezető és gázelvezető csönkok. Erre azért van szükség, hogy a kész terméket lehetőleg gyorsan ki lehessen öntení a reakcióedényből, mivel az gyorsan dermed. Ugyanezen okból célszerű magát a reakcióedényt úgy kiképezni, hogy az egy vízszintes tengely mentén elfordítható legyen. Így biztosítva van az apparátus gyors szétszedhetősége és az ömledék gyors kiöntése. A reakcióedény fűtésére egy olyan elektromos fűtőttestet kell alkalmazni, amely lehetővé teszi a zagy gyors [kb.  $10$  perc alatti] bepárlását. Az ammóniabevezetés biztosítására és az adagolási sebesség ellenőrzésére célszerű egy differenciálmérőalkalmazást alkalmazni.

Az ismertetett technológia legkényesebb pontja az oldat közömbösítése. Ha az ammóniagáz bevezetése túl gyors, vagy ha a keverés nem kielégítő, helvi túllúgosodás következtében trikálciumfoszfát képződhet, vagy a már képződött dikalciumfoszfát apatittá alakulhat vissza, ami csökkenti a termék

ammónitrátoldhatóságát. Mi az ammóniagáz bevezetését kétféle módon valósítottuk meg:

- változó, a közömbösítés vége felé csökkenő sebességgel [2,0—0,25 g NH<sub>3</sub>/perc], illetve
- állandó sebességgel [0,25 g NH<sub>3</sub>/perc] vezettük be az ammóniagázt a semlegesítendő oldatba.

Azt tapasztaltuk, hogy a *b*) módszerrel végezve a semlegesítést a termék ammónitrát oldhatósága megnő [95—97%] és a különböző szarzsok kémiai összetételüket tekintve homogénebbek lesznek. Az előbbiekhöz járul még az az előny is, hogy ilyen esetben — az előzetes inaktív kísérletek alapján — az ammóniagázt a pH időszakos ellenőrzése nélkül is megbízhatóan, időre adagolhatjuk.

A jelzést az előző közleményünkben [5] leírtakhoz hasonlóan ez esetben is kétféle módon valósítottuk meg:

I. Az inaktív műtrágya vizes szuszpenziójához aktív foszfátionokat adtunk jelzett foszforsav formájában, majd azt 1/2 órai keverés után infra lámpa alatt szárítottuk.

II. Az aktív foszfátionokat a közömbösítendő oldathoz adtuk. Ebben az esetben az aktív foszfátionok résztvettek a kémiai reakcióban és a műtrágya hatóanyagával együtt csapódtak ki.

1. táblázat

A műtrágya kivonatainak P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>%-ai [I/1, II/1] és fajlagos aktivitása imp/perc/g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [I/2, II/2]

(1) Műtrágya	(2) Kivonat	(3) Változó NH <sub>3</sub> gáz bevezetés (2,0—0,25 g NH <sub>3</sub> /perc)				(4) Állandó NH <sub>3</sub> gáz bevezetés (0,25 g NH <sub>3</sub> /perc)	
		I		II		II	
		I/1	I/2	II/1	II/2	II/1	II/2
NIFOSZ 1,9	a) vízoldható .....	2,7	27800	4,8	4610	4,8	4320
	b) ammónitrátoldható .....	20,5	4800	17,5	4430	19,8	4150
	c) összes .....	20,9	4750	20,7	3540	20,0	4090
	d) összes N% .....	20,3		20,5		19,8	
NIFOSZ 1,1	a) vízoldható .....	8,2	10950	7,5	5000	11,0	4800
	b) ammónitrátoldható .....	19,2	5260	17,0	4780	19,5	4610
	c) összes .....	20,5	4960	20,0	3950	20,7	4570
	d) összes N% .....	20,8		20,2		20,5	

Az ismertetett módszerrel és jelzési módokkal előállított műtrágyák elemzési adatait az 1. táblázatban közöljük. A táblázatban I és II-vel jelöltük a jelzés módját. A I/1 és II/1 oszlopokban a kémiai analízis eredményeit tüntettük fel foszforpentoxid %-ban, míg a I/2 és a II/2 oszlopok az egyes kivonatokra vonatkozó fajlagos aktivitás értékeket tartalmazzák imp/perc/g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ban. Az impulzusmérés relatív statisztikus hibája ± 1%, míg a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalom meghatározás abszolút hibája ± 0,1%.

Az I/2 és a II/2 oszlopok adatai mindkét NIFOSZ-nál egyaránt a fajlagos aktivitás csökkenését mutatják. Ez a csökkenés a 3/II/2 oszlop első két sorai fajlagos aktivitás értékei között a kísérleti hiba határain belül mozog, azaz a II. jelzési móddal készített műtrágya foszfátvegyületeinek fő tömege [85%-a] homogénen jelzettnek vehető. A 3/II/2 oszlop utolsó sorának fajlagos aktivitás értékei azonban már a kísérlet hibahatárát meghaladó mértékben különböznek az első két sor fajlagos aktivitás értékeitől. Az azonban kimutatható, hogy — ellentétben a szuper- és kettős szuperfoszfáttal [5] — ezekben a műtrágyákban jelzetlen foszfátfrakciók már nincsenek. A táblázatból az is kitűnik, hogy a b) semlegesítési módot alkalmazva az ammónitrátoldható foszfátvegyületek mennyisége olyan mértékben megnövekedett, hogy a végtermék ammónitrátoldható foszforpentoxid tartalma az összes foszforpentoxid tartalomnak ~95%-a lett és így a kapott műtrágya nemcsak a „felvehető” hanem az egész foszforkészletre vonatkozóan is homogénen jelzetté vált (lásd a 4/II/2 oszlopot).

A táblázat adatainak összevetéséből is kitűnik, hogy a NIFOSZ-ok előállításánál a közömbösítést nagyon gondosan kell elvégezni, mivel a végtermék ammónitrát oldhatósága főleg e folyamat helyes vagy helytelen elvégzésétől függ. Azt, hogy az alacsonyabb ammónitrát oldhatóságú termékek [85%] ammónitrát oldhatatlan frakcióinak fajlagos aktivitás csökkenését milyen folyamatok okozzák, ez ideig még nem sikerült eldönteni.

A táblázatban a fajlagos aktivitás adatok jól mutatják az I és II jelzési módok közötti különbséget. Az I-es jelzési módnál ugyanis az aktív foszfátionok nem vettek részt a kémiai reakcióban, hanem az átkristályosodás folyamata alatt részben beépültek a kristályrácsba, részben adszorpció által kötődtek meg a kristályszemcsék felületén és így a vizes kivonat készítésekor jórészt oldatba mentek. Ennek megfelelően a vízoldható foszfátvegyületek mennyiségének csökkenésével az egyes frakciók fajlagos aktivitás értékei közötti különbség nő (lásd 1. táblázatban a 3/II/2 oszlopot).

Fentiek alapján jelzett NIFOSZ-ok készítésére az I. jelzési mód nem látszik megfelelőnek. A II. jelzési móddal készített termékek „felvehető” foszforkészletükre vonatkozóan homogénen jelzettek. Ezek a műtrágyák tehát a trágyázási kísérletekben alkalmazhatók és a számításokhoz az ammónitrátban oldható foszforpentoxid tartalmukra vonatkozó fajlagos aktivitásukat célszerű használni.

Az ismertetett eljárásokkal eddig közel 1500 g P—32-vel jelzett kettős és hármas műtrágyát készítettünk el 1 mC/g  $P_2O_5$  maximális fajlagos aktivitással, melyet nemcsak hazánkban, de külföldön is [4] sikerrel alkalmaztak a különféle trágyázási és növénytaplálkozási kísérletekben.

### Összefoglalás

Szerző eljárást ismertet két-, illetve három tápelemet tartalmazó (NP, NPK) P—32-vel jelzett összetett műtrágyák (NIFOSZ, NITROFOSZKA) laboratóriumi előállítására. A jelzett termékekből készített különböző kivonatokban a nitrogén, foszforpentoxid és az aktivitás eloszlását vizsgálva megállapította:

1. Csak a II jelzési mód alkalmazása vezet a „felvehető” foszforkészletben P—32-re nézve homogén eloszlású műtrágyához.

2. A II jelzési módot alkalmazva jelzetlen foszfátfrakciók nem keletkeznek.

3. A kísérletek kiértékeléséhez az ammónitrátban oldható frakcióra vonatkoztatott fajlagos aktivitás értéket célszerű használni még abban az esetben is, ha a termék ammónitrátoldhatósága nem éri el a 95—97%-ot, mivel az ammónitrát-oldhatatlan foszfátvegyületek növények által való felvehetősége lényegesen kisebb és így e frakciónak esetlegesen eltérő fajlagos aktivitása a hasznosult tápanyag fajlagos aktivitásában elhanyagolható eltérést okozhat.

4. A jelzett műtrágyák kémiai összetételük tekintetében is jól egyeznek a NEVIKI-által gyártott inaktív termékekkel.

*Érkezett : 1962. május 5.*

### Irodalom

- [1] DEBRECZENI, B.: Összehasonlító vizsgálatok a kettősműtrágya (NIFOSZ) hatásáról. *Agrokémia és Talajtan*. **8**. 137—152. 1959.
- [2] DEBRECZENI, B-NÉ, & DEBRECZENI, B.: Különböző szemcseméretű és oldhatóságú egyszerű és összetett műtrágyák érvényesülésének vizsgálata. II. Mikroparcellás szabadföldi kísérlet tavaszi árpával. *Agrokémia és Talajtan*. **9**. 469—479. 1960.
- [3] KINCSES, GY. & BALLA, B.: Összetett műtrágya előállítás nyersfoszfát salétromsavas feltárásával. *M. Kémikusok Lapja* **15**. 288—293. 1960.
- [4] PETERBURGSZKI, A. V. & DEBRECZENI, B.: Dosztupnoszt' ovsha foszfátov szlozsnuh i prosztüh udobrenij na kiszloj i izvesztkovannoj pocve. *Izv. TSZHA* (5) 112—120. 1961.
- [5] VARGA, GY., MÁTÉ, F. & GRUBER, L.: Radioaktív izotópokkal jelzett műtrágyák előállítása I. Szuperfoszfát, kettős szuperfoszfát. *Agrokémia és Talajtan*. **9**. 527—534. 1960.
- [6] VOL'FKOVICS, SZ. I. & LOGINOVA, A. I.: Azotnűe i foszfornűe udobrenija na osznove razlozsenija foszfátov azotnoj kiszlotű. *Uszpehi Himii*. **18**. 462—471. 1949.

### Изготовление минеральных удобрений, меченных изотопами.

#### II. Сложные удобрения; НИФОС 1,9, НИФОС 1,1

ДЬ. ВАРГА

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии АН Венгрии, Будапешт

#### Резюме

Изложен способ приготовления меченных  $P^{32}$  двойных, или тройных удобрений (NP, NPK) в лабораторных условиях. Меченные азоты осуществлял двумя способами:

I. К водной суспензии неактивного удобрения приливали раствор динатрийфосфата или фосфорной кислоты, содержащие  $P^{32}$  и после двухчасового перемешивания высушивали под инфралампами.

II. Раствор фосфорной кислоты, содержащий  $P^{32}$  приливали к основному раствору готовому к нейтрализации.

Основной раствор готовили следующим образом: обогащенный кольский апатит, разлагали азотной кислотой. После удаления нерастворимого остатка и фильтра из раствора, при  $+9$ , или  $+3^\circ\text{C}$  частично удаляли выпадающий при охлаждении нитрат кальция. Таким путем получали раствор в котором молярное соотношение  $\text{Me} : \text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Al} + \text{Fe} + \text{Si}$ ) было около 1,9 или 1,1. После анализа основного раствора и создания требуемого соотношения питательных веществ ( $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1:1$ ), вводимым газом  $\text{NH}_3$  нейтрализовали раствор до получения  $\text{pH} = 3$  и в целях полного удаления воды выпаривали при  $160^\circ\text{C}$ . При приготовлении тройного удобрения в раствор перед выпариванием добавляли соответствующее количество калийного компонента (напр.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Анализ меченных минеральных удобрений показал следующее:

1. Равномерное распределение  $P^{32}$  в запасе «усвояемого» фосфора удобрения можно получить лишь применяя II. метод мечения.

2. При применении II. способа мечения не образуется немеченных фракций фосфора.
3. При определении результатов опытов проведенных с мечеными удобрениями рекомендуется пользоваться величинами удельной активности отнесенными к фракции фосфатов цитратнорастворимых, даже в том случае, если содержание цитратнорастворимой фракции продукта не достигает 95—97%, в виду того, что растения усваивают значительно меньше не растворимых в цитрате аммония фракции фосфатов и удельная активность этой фракции будет незначительна по сравнению с удельной активностью поглощенных растениями питательных веществ и этими величинами можно пренебречь.
4. В отношении химического состава меченные удобрения не отличаются от выпускаемых промышленностью неактивных удобрений.

Табл. 1. Процентное содержание  $P_2O_5$  в вытяжках из удобрений (1) удельная активность имп/мин/г  $P_2O_5$ , (2) в случае I. и II. способа мечения удобрений. (1) Минеральное удобрение: сложное удобрение содержащее NP (НИФОС). (2) Вытяжка а) воднорастворимая, б) растворимая в цитрате аммония, с) общая фосфорная кислота, d) общий азот %. (3) Ввод газа  $NH_3$  в переменном количестве от 2—0,25 г  $NH_3$ /мин. (4) Ввод газа  $NH_3$  в постоянном количестве 0,25 г  $NH_3$ /мин.

## Préparation d'engrais marqués avec des isotopes radioactifs. II Engrais composés: NIFOSZ 1,9; NIFOSZ 1,1

GY. VARGA

Institut des Recherches Pédologiques et Agrochimiques de l'Académie des Sciences Hongroise, Budapest

### Résumé

L'auteur donne la description de procédé pour la préparation au laboratoire d'engrais composés de 2 ou 3 éléments nutritifs (NP, NPK) marqués avec des isotopes radioactifs. Il s'est servi de deux procédés.

I. Il a ajouté à la suspension en eau de l'engrais inactif une solution de disodium-hydrophosphate ou d'acide phosphorique contenant du P—32 et après un brassement de 2 heures il a desséché le mélange sous une infralampe.

II. Il a ajouté la solution contenant le P—32 à la solution de base prête à être neutralisée.

Il a obtenu la solution de base de la manière suivante: il a décomposé avec de l'acide azotique l'apatite de Kola flottée. Après l'élimination du résidu insoluble et de la teneur en fluor de la solution, respectivement, il a refroidi la solution à + 9 C° et + 3 C°, respectivement, pour en éliminer la majeure partie du nitrate de calcium dissous. Ainsi il a obtenu des solutions dans lesquelles la proportion moléculaire  $Me/P_2O_5$  [ $Me = Ca + Mg + Al + Fe + Ce$ ] a été 1,9 et 1,1 respectivement. Après l'analyse de la solution de base et l'ajustement de la proportion des éléments nutritifs (proportion N:  $P_2O_5 = 1 : 1$ ) il a neutralisé la solution en y introduisant du gaz  $NH_3$  jusqu'à pH = 3. Pour obtenir un engrais ternaire il a ajouté à la solution, avant l'évaporation, la quantité convenable du composant potassique (p. ex.  $K_2SO_4$ ).

D'après l'analyse des engrais marqués il a établi:

1. que seul le procédé II mène à un engrais dans lequel le P—32 est distribué d'une façon homogène dans la teneur en phosphore „assimilable”;

2. que dans le procédé II il ne se forme pas de fraction non marquée;

3. que pour l'évaluation des expériences il est utile de se servir de la valeur de l'activité spécifique rapportée à la fraction soluble au citrate d'ammoniaque, aussi dans le cas si la solubilité du produit n'atteint pas 95—97%, parce que l'utilisation par les plantes des phosphates insolubles au citrate d'ammoniaque est considérablement moindre et ainsi l'activité spécifique différente ne peut causer qu'un écart négligible dans l'activité spécifique inactifs de l'élément utilisé;

4. que la composition chimique des engrais marqués est conforme à celle des produits de l'industrie.

Tableau 1.  $P_2O_5$  de l'extrait des engrais (1) et leur activité spécifique imp/minute/g  $P_2O_5$  (2) dans les cas de marquage I et II. (1) Engrais: engrais composé NP (NIFOSZ). (2) Extrait: a) soluble à l'eau, b) soluble au citrate d'ammoniaque, c) total, d) azote total %. (3) Introduction intermittente de  $NH_3$ , 2—0,5 g  $NH_3$ /minute. (4) Introduction constante de  $NH_3$ , 0,25 g  $NH_3$ /minute.